WELTORGANISATION FUR GEISTIGES EIGENTUM

Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6:

C09C 1/00, C09D 5/36, 11/02, C08K 9/02, A61K 7/00

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 99/61529

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:

2. Dezember 1999 (02.12.99)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP99/03423

(22) Internationales Anmeldedatum:

18. Mai 1999 (18.05.99)

(30) Prioritätsdaten:

198 23 866.5

28. Mai 1998 (28.05.98)

DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): MERCK PATENT GMBH [DE/DE]; Frankfurter Strasse 250, D-64293 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder; und

- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): VOGT, Reiner [DE/DE]; Schulzweg 19, D-64289 Kranichstein (DE). SCHOEN, Sabine [DE/DE]; Gundolfstrasse 25, D-64287 Darmstadt (DE). SCHUL, Norbert [DE/DE]; Tulpenweg 6, D-64646 Heppenheim (DE). OSTERRIED, Karl [DE/DE]; Messeler Weg 20 b, D-64807 Dieburg (DE). MUNZ, Johann [DE/DE]; Friedrich-Ebert-Strasse 10, D-68649 Groß-Rohrheim (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: MERCK PATENT GMBH; Postfach, D-64271 Darmstadt (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: PIGMENT MIXTURE

(54) Bezeichnung: PIGMENTMISCHUNG

(57) Abstract

The invention relates to pigment mixtures consisting of at least two constituents, constituent A being SiO2 flakes coated with one or several metal oxides and/or metals and constituent B being effect pigments. The invention also relates to the use of said pigment mixtures in paints, dyes, printing inks, master batches, plastics and cosmetic formulations.

(57) Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft Pigmentmischungen bestehend aus mindestens zwei Komponenten, wobei Komponente A mit ein oder mehreren Metalloxiden und/oder Metallen beschichtete SiO2-Flakes und Komponente B Effektpigmente sind, sowie deren Verwendung in Lacken, Farben, Druckfarben, Masterbatches, Kunststoffen und kosmetischen Formulierungen.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL AM AT AU AZ BA BB	Albanien Armenien Österreich Australien Aserbaidschan Bosnien-Herzegowina Barbados	ES FI FR GA GB GE GH	Spanien Finnland Frankreich Gabun Vereinigtes Königreich Georgien Ghana Guinea	LS LT LU LV MC MD MG MK	Lesotho Litauen Luxemburg Lettland Monaco Republik Moldau Madagaskar Die ehemalige jugoslawische	SI SK SN SZ TD TG TJ	Slowenien Slowakei Senegal Swasiland Tschad Togo Tadschikistan Turkmenistan
BE	Belgien	GN			Republik Mazedonien	TR	Türkei
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BG	Bulgarien	HU	Ungam	MN	Mongolei	UA	Ukraine
ВJ	Benin	IE	Irland		_	UG	Uganda
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	US	Vereinigte Staaten von
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko	***	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun		Котеа	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

5

20

25

Pigmentmischung

Die vorliegende Erfindung betrifft Pigmentmischungen bestehend aus mindestens zwei Komponenten, wobei Komponente A mit ein oder mehreren Metalloxiden und/oder Metallen beschichtete SiO₂-Flakes und Komponente B ein oder mehrere beschichtete oder unbeschichtete Effektpigmente sind, sowie deren Verwendung in Lacken, Farben, Druckfarben, Kunststoffen und kosmetischen Formulierungen.

Deckvermögen und Glanz sind bei plättchenförmigen Pigmenten oftmals nur schwer gleichzeitig in befriedigendem Ausmaß zu realisieren. So zeichnen sich etwa mit einer oder mehreren dünnen Metalloxidschichten belegte Glimmerplättchen oder SiO₂-Flakes durch Interferenzfarben und einen hohen Glanz, gleichzeitig aber auch wegen des durchsichtigen Substrats durch eine hohe Transparenz und damit ein vergleichsweises geringes Deckvermögen, aus.

So wird in der EP 0 562 329 ein Pigmentgemisch beansprucht enthaltend eisenoxidbeschichtete Aluminiumflakes in Kombination mit eisenoxidbeschichteten Glimmerpigmenten.

Aus der DE-A-42 40 511 ist eine Pigmentmischung bekannt, die aus einem Interferenzpigment und einem plättchenförmigen Farbpigment besteht. Das Interferenzpigment sind mit Metalloxiden beschichtete Glimmer- oder SiO₂-Flakes und das Farbpigment können farbige, unbeschichtete SiO₂-Flakes sein. Dieses Pigmentgemisch wird in Lacke, Druckfarben oder Kunststoffen eingearbeitet.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es eine Pigmentmischung
bereitzustellen, die sich durch ein relativ hohes Deckvermögen
auszeichnet und sich gut in das jeweilige Anwendungssystem einarbeiten
läßt und bei der gleichzeitig eine Trennung Pigment/Farbmittel im System
weitgehend ausgeschlossen ist.

Überraschenderweise wurde nun eine Pigmentmischung gefunden, die keine der oben angegebenen Nachteile aufweist. Das erfindungsgemäße

ď

Pigmentgemisch besteht aus mindestens zwei Komponenten, wobei Komponente A mit ein oder mehreren Metalloxiden beschichtete SiO₂-Flakes und Komponente B ein oder mehrere Effektpigmente sind. Durch die Zumischung der Effektpigmente zu den beschichteten SiO₂-Flakes kann den Anwendungssystemen ein Mehrfachflop verliehen werden, der Farbeffekt wird verstärkt und neuartige Farbeffekte werden erzielt.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Pigmentgemisch bestehend aus mindestens zwei Komponenten, wobei Komponente A mit ein oder mehreren Metalloxiden und/oder Metallen beschichtete SiO₂-Flakes und Komponente B ein oder mehrere Effektpigmente sind.

Gegenstand der Erfindung sind ebenfalls die Formulierungen, wie z. B. Farben, Lacke, Druckfarben, Kunststoffe, Agrarfolien und kosmetische Formulierungen, die das erfindungsgemäße Pigmentgemisch enthalten.

Die beschichteten SiO₂-Flakes können in jedem Verhältnis mit den Effektpigmenten gemischt werden. Vorzugsweise ist das Verhältnis von Komponente A zu Komponente B 1 : 10 bis 10 :1, insbesondere 3 : 1 bis 5 : 1.

Die vorzugsweise nach der WO 93/08237 auf einem endlosen Band hergestellten SiO₂-Flakes basieren auf einer plättchenförmigen, transparenten Matrix und besitzen in der Regel eine Dicke zwischen 0,1 und 5 μm, insbesondere zwischen 0,2 und 2,0 μm. Die Ausdehnung in den beiden anderen Dimensionen beträgt üblicherweise zwischen 1 und 250 μm, vorzugsweise zwischen 2 und 100 μm, und insbesondere zwischen 5 und 40 μm. Die SiO₂-Flakes werden mit ein oder mehreren Metalloxidschichten und/oder Metallschichten versehen. Geeignete Metalloxide oder Metalloxidgemische sind beispielsweise Titandioxid, Zirkonoxid, Zinkoxid, Eisenoxide und/oder Chromoxid, insbesondere TiO₂ und/oder Fe₂O₃. Die Beschichtung der SiO₂-Flakes kann z.B. erfolgen wie in der WO 93/08237 (naßchemische Beschichtung) oder DE-OS-196 14 637 (CVD-Verfahren) beschrieben.

30

5

10

15

20

Anstelle der äußeren Metalloxidschicht kann auch eine semitransparente Schicht eines Metalls verwendet werden. Geeignete Metalle dafür sind beispielsweise Cr, Ti, Mo, W, Al, Cu, Ag, Au, oder Ni. Bevorzugte Pigmente weisen folgenden Schichtaufbau auf: SiO₂-Flakes + Metall + SiO₂ + Metalloxid.

Zur Erziehung spezieller Farbeffekte können in die hoch- bzw. niedrigbrechenden Metalloxidschichten zusätzlich noch feinteilige Partikel im Nanometergrößenbereich eingebracht werden. Als geeignet dafür erweisen sich beispielsweise feinteiliges TiO₂ oder feinteiliger Kohlenstoff (Ruß) mit Teilchengrößen im Bereich von 10 - 250 nm. Durch die lichtstreuenden Eigenschaften derartiger Partikel kann gezielt auf Glanz und Deckvermögen Einfluß genommen werden. Vorzugsweise sind die SiO₂-Flakes mit ein oder mehreren Metalloxiden beschichtet.

15

20

25

5

10

Als Komponente B für die erfindungsgemäße Pigmentmischung sind alle dem Fachmann im Effektpigmentsektor gängigen Effektpigmente, wie z.B. Metalleffektpigmente, wie Aluminium, Kupfer, Zink, Zinn und ihre Legierungen geeignet. Aluminium- und Goldbronzelegierungen sind bevorzugt zu nennen, insbesondere solche, die eine Partikelgröße von 2 bis 40 μm aufweisen. Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Pigmentgemische beschichtetes plättchenförmiges Eisenoxid, Aluminiumflakes oder beschichtete Aluminiumflakes. Derartige Effektpigmente werden von der BASF unter dem Namen Paliocrom[®], von den Eckart-Werken unter dem Namen Standard[®] und von der Firma Flex vertrieben. Weiterhin zu nennen sind Perlglanzpigmente, mit Metalloxiden, wie z.B. TiO₂, Fe₂O₃, beschichtete Al₂O₃-Flakes, Graphitplättchen, BiOCI oder Glasflakes.

Perlglanzpigmente, mit ein oder mehreren Metalloxiden beschichtete

Glimmerschuppenpigmente, sind erhältlich z.B. von der Fa. Merck KGaA,
Darmstadt, unter dem Handelsnamen Iriodin®. Letztere sind z.B. bekannt
aus den deutschen Patenten und Patentanmeldungen 14 67 468,
19 59 998, 20 09 566, 22 14 545, 22 15 191, 22 44 298, 23 13 331,
25 22 572, 31 37 808, 31 37 809, 31 51 343, 31 51 354, 31 51 355,
32 11 602 und 32 53 017. Insbesondere werden mit TiO₂ und/oder Fe₂O₃

beschichtete Glimmerpigmente eingesetzt. Als Schichtsilikat sind sowohl der natürliche als auch der synthetische Glimmer geeignet.

Die erfindungsgemäße Pigmentmischung ist einfach und leicht handzuhaben. Die Pigmentmischung kann durch einfaches Einrühren in das Anwendungssystem eingearbeitet werden. Ein aufwendiges Mahlen und Dispergieren der Pigmente ist nicht erforderlich.

Die erfindungsgemäße Pigmentmischung kann zur Pigmentierung von Lacken, Druckfarben, Kunststoffen, Agrarfolien, Knopfpasten, Saatgutbeschichtung, Lebensmitteleinfärbung, Arzneimittelüberzügen oder kosmetischen Formulierung verwendet werden. Die Konzentration der Pigmentmischung im zu pigmentierendem Anwendungssystem liegt in der Regel zwischen 0,01 und 50 Gew.%, bevorzugt zwischen 0,1 und 5 Gew.% bezogen auf den Gesamtfestkörpergehalt des Systems. Sie ist in der Regel abhängig vom konkreten Anwendungsfall.

Kunststoffe enthaltend das erfindungsgemäße Pigmentgemisch in Mengen von 0,1 bis 50 Gew. %, insbesondere 0,5 bis 7 Gew.%, zeichnen sich häufig durch einen besonderen Sparkle-Effekt aus.

Im Lackbereich, insbesondere im Automobillack, wird das Pigmentgemisch in Mengen von 0,5-10 Gew.% eingesetzt. Das Mischungsverhältnis der beschichteten SiO₂-Flakes mit Komponente B, insbesondere beschichteten oder unbeschichteten Aluminiumflakes, hängt vom gewünschten Effekt ab. Vorzugsweise werden die SiO₂-Flakes mit Komponente B im Verhältnis von 5: 1, insbesondere von 3: 1 eingesetzt. Im Lack hat die erfindungsgemäße Pigmentmischung den Vorteil, daß der angestrebte Farbflop-Effekt durch eine einschichtige Lackierung (Einschichtsysteme bzw. als Basecoat im 2-Schichtaufbau) erzielt wird. Dieser Farbflop ist auch im diffusen Licht sehr deutlich ausgeprägt. Im Vergleich mit Lackierungen, die ein Interferenzpigment enthalten statt der beschichteten SiO₂-Flakes, zeigen Lackierungen mit der erfindungsgemäßen Pigmentmischung eine deutliche Tiefenwirkung und einen Glitzereffekt sowie einen starken Farbflop.

20

25

30

5

10

Bei der Pigmentierung von Bindemittelsystemen, z. B. für Farben und Druckfarben für den Tiefdruck, Offsetdruck oder Siebdruck, haben sich insbesondere Pigmentgemische bestehend aus beschichteten SiO₂-Flakes mit Stapa® - Aluminium- und Goldbronzepasten der Fa. Eckart-Werke - als besonders geeignet erwiesen. Das Pigmentgemisch wird in die Druckfarbe in Mengen von 2-50 Gew.%, vorzugsweise 5-30 Gew.%, und insbesondere 8-15 Gew.% eingearbeitet. Das Mischungsverhältnis von Komponente A zu Komponente B liegt vorzugsweise im Bereich von 1 : 10 bis 10 : 1. Die Druckfarben enthaltend das erfindungsgemäße Pigmentgemisch zeigen reinere Farbtöne und sind aufgrund der guten Werte für die Viskosität besser verdruckbar.

Gegenstand der Erfindung sind ebenfalls Pigmentpräparationen enthaltend beschichtete oder unbeschichtete SiO₂-Flakes, Metalleffektpigmente,
Bindemittel und gegebenenfalls Additive, die in Form eines weitgehend lösungsmittelfreien, rieselfähigen Granulats vorliegen. Derartige Granulate enthalten bis zu 95 Gew.% des Pigmentgemisches. Eine Pigmentzubereitung, bei der das erfindungsgemäße Pigmentgemisch mit einem Bindemittel und mit Wasser oder einem organischen Lösemittel und gegebenenfalls Additiven angepastet wird, und die Paste nachfolgend getrocknet und in eine kompakte Teilchenform, z.B. in Granulate, Pellets, Briketts, Masterbatch, Tabletten, gebracht wird, ist insbesondere als Vorprodukt von Druckfarben geeignet.

25 Gegenstand der Erfindung sind somit auch Formulierungen enthaltend das erfindungsgemäße Pigmentgemisch.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie jedoch zu begrenzen.

35

WO 99/61529 PCT/EP99/03423

Beispiele

Beispiel 1: Lack

Formulierungen bestehend aus

5

- 2,50 % mit Fe₂O₃ beschichteten SiO₂-Flakes mit einer Teilchengröße von 5 40 μm (Fa. Merck KGaA)
- 1,50 % Monastralgrün 6Y spez. (Fa. Zeneca)
- 0,50 % Cappoxytgelb 4214 (Fa. Cappelle)
- 10 0,03 % Farbruß FW 200 (Fa. Degussa)
 - 0,40 % Dollaraluminium Alpate 7620 NS (Fa. Alcan Toyo Europe)

Rest: Basislack mit 19 % Festkörpergehalt (Acrylat-Melamin) und Verdünnermischung

15

Beispiel 2: Tiefdruck

Druckfarbe bestehend aus

- 20 70 g Bindemittel der Gebrüder Schmidt 95MB011 auf Nitrocellulosebasis mit ca. 20 % Feststoffgehalt
 - 30 g Pigment 15 g Cromal IV (Fa. Eckart) Al 14-18 μm 15 g mit Fe₂O₃ beschichtete SiO₂-Flakes der Teilchengröße 5-40 μm
- 25 30 g 1-Ethoxy-2-propanol

Beispiel 3: Kunststoff

1 kg Polystyrolgranulat werden in einem Taumelmischer mit 5 g Haftmittel gleichmäßig benetzt. Dazu werden dann 35 g Fe₂O₃ beschichtete SiO₂-Flakes der Teilchengröße von 5-40 μm und 7 g Iriodin[®] 121 mit TiO₂ beschichtetes Glimmerpigment der Fa. Merck KGaA, Darmstadt, BRD mit einer Teilchengröße von 5-20 μm zugegeben und 2 min. lang gemischt

Dieses Granulat wird auf einer Spritzgießmaschine unter üblichen Bedingungen zu Stufenplättchen mit den Maßen $4\times3\times0,5$ cm verarbeitet. Die Stufenplättchen zeichnen sich durch ihren Glanz aus.

5 <u>Beispiel 4: Lidschatten</u>

	Phase A	
	15,00 %	mit TiO ₂ beschichtete SiO ₂ -Flakes der Teilchengröße
		5-40 μm (Fa. Merck KGaA)
10	15,00 %	Timiron Super Blue (mit TiO ₂ beschichteter Glimmer der
		Teilchengröße 10-60 µm der Fa. Merck KGaA)
	49,50 %	Talc
	7,50 %	Solanum Tuberosum (Potato Starch)
	2,50 %	Magnesium Stearate
15	•	
	Phase B	
	9,14 %	Isopropyl Stearate
	0,53 %	Cetyl Palmitate
	0,53 %	Petrolatum
20	0,21 %	Parfüm
	0,11 %	Konservierung

Die Bestandteile der Phase A werden zusammengegeben und vorgemischt. Anschließend wird die Pudermischung unter Rühren tropfenweise mit der geschmolzenen Phase B versetzt. Die Puder werden bei 40 - 50 bar gepreßt.

Beispiel 5: Duschgel

30	Phase A	
	0,10 %	mit TiO ₂ beschichtete SiO ₂ -Flakes der Teilchengröße
		5-40 μm (Fa. Merck KGaA)
	0,10 %	Timiron Super Blue (mit TiO ₂ beschichteter Glimmer der
		Teilchengröße 10-60 µm der Fa. Merck KGaA)
35	0,75 %	Xanthan Gum
	ad 100,00 %	6 Aqua

	Phase B	
	20,00 %	Decyl Glycoside
	6,65 %	Texapon ASV
5		Sodium Laureth Sulfate
		Magnesium Laureth Sulfate
		Sodium Laureth 8-Sulfate
		Magnesium Laureth 8-Sulfate
		Sodium Oleth Sulfate
10		Magnesium Oleth Sulfate
	0,20 %	Konservierung
	0,05 %	Parfum
	Phase C	
15	0,15 %	Citric Acid
	10,00 %	Aqua

Für Phase A wird das Pigment in das Wasser eingerührt. Xanthan Gum wird unter Rühren langsam eingestreut und gerührt, bis es gelöst ist. Die Phasen B und C werden nacheinander hinzugefügt und dabei langsam gerührt, bis alles homogen verteilt ist.

25

20

30

5

15

25

Patentansprüche

- Pigmentgemisch bestehend aus mindestens zwei Komponenten, wobei Komponente A mit ein oder mehreren Metalloxiden und/oder Metallen beschichtete SiO₂-Flakes und Komponente B Effektpigmente sind.
- Pigmentgemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Komponente A mit TiO₂ und/oder Fe₂O₃ beschichtete SiO₂-Flakes
 sind.
 - 3. Pigmentgemisch nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß Komponente B mit ein oder mehreren Metalloxiden beschichtete Metallplättchen, Graphitplättchen, Aluminiumplättchen, Schichtsilikate, Al₂O₃-Flakes, Fe₂O₃-Flakes, TiO₂-Flakes, Glasund/oder keramische Plättchen sind.
- Pigmentgemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß Komponente A und Komponente B im
 Verhältnis 10:1 bis 1:10 gemischt sind.
 - 5. Verwendung des Pigmentgemisches nach Anspruch 1 in Farben, Lacken, Druckfarben, Pulverlacke, Masterbatches, Kunststoffen, zur Saatguteinfärbung, in kosmetischen Formulierungen und zur Veredelung von Lebensmitteln.
 - 6. Formulierungen enthaltend ein Pigmentgemisch nach Anspruch 1.
- Pigmentzubereitung enthaltend ein Pigmentgemisch nach
 Anspruch 1 und ein Bindemittel, dadurch gekennzeichnet, daß sie in Form eines weitgehend lösemittelfreien, rieselfähigen Granulats vorliegt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interr 1al Application No PCT/EP 99/03423

	FICATION OF SUBJECT MATTER	000011/02	C00K0 /03	A61K7/00
IPC 6	C09C1/00 C09D5/36	C09D11/02	C08K9/02	ADIK//UU
:				İ
	o International Patent Classification (IPC) or to bot	th national classification a	nd IPC	
	SEARCHED cumentation searched (classification system folio	owed by classification sym	nbols)	
IPC 6	C 09C			
Documentat	tion searched other than minimum documentation	to the extent that such do	ocuments are included in	n the fields searched
Electronic d	ata base consulted during the international searc	th (name of data base and	i, where practical, searc	h terms used)
C. DOCUMI	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Citation of document, with indication, where ap	onropriate, of the relevant	passages	Relevant to claim No.
Calegory	Ottation of document, from the state of the	proprieta, or acceptance		
x	DE 196 14 636 A (BASF A			1-6
	16 October 1997 (1997-1 claims 1,6	10-16)		
	column 4, line 37 - lir	ne 45		. /
,	DE 196 14 637 A (BASF A	- ^c \		1-6
X	16 October 1997 (1997-1			
	claims 1,9			
	column 4, line 54 - line column 6, line 7 - line	e 15		
Α	DE 42 40 511 A (MERCK F			1,3-6
	9 June 1994 (1994-06-09 cited in the application			
	claims; examples	511		
		- -/	_	
		•		
X Furt	her documents are listed in the continuation of be	ox C. χ	Patent family memt	bers are listed in annex.
<u> </u>	ategories of cited documents :			after the international filing date
	ent defining the general state of the art which is r		or priority date and not i	in conflict with the application but principle or theory underlying the
"E" earlier	dered to be of particular relevance document but published on or after the internation	onal "X" o	invention document of particular re	elevance; the claimed invention
	date ent which may throw doubts on priority claim(s) o I is cited to establish the publication date of anoth		involve an inventive ste	ovel or cannot be considered to p when the document is taken alone
citatio	on or other special reason (as specified) nent referring to an oral disclosure, use, exhibition	, ,	cannot be considered to	elevance; the claimed invention o involve an inventive step when the with one or more other such docu-
other	means ent published prior to the international filing date	but	ments, such combination in the art.	on being obvious to a person skilled
later t	han the priority date claimed	"&" (Date of mailing of the in	<u></u>
Date of the	actual completion of the international search		Date of mailing of the in	nternational search report
1	.7 September 1999		27/09/1999)
Name and	mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentia	aan 2	Authorized officer	
	NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	,	Rosenberge	er, J

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter nal Application No
PCT/EP 99/03423

	ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
ategory °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	EP 0 562 329 A (BASF AG) 29 September 1993 (1993-09-29) cited in the application claims 1,2,6	1-5

1

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

formation on patent family members

PC1/EP 99/03423

	ent document in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
DE :	19614636	Α	16-10-1997	WO	9739065 A	23-10-1997
DE 1	19614637	Α	16-10-1997	WO EP	9739066 A 0892832 A	23-10-1997 27-01-1999
DE 4	4240511	Α	09-06-1994	JP US	6228456 A 5441564 A	16-08-1994 15-08-1995
EP (0562329	A	29-09-1993	DE DE FI JP US	4209242 A 59300363 D 931229 A 6016965 A 5277711 A	23-09-1993 24-08-1995 22-09-1993 25-01-1994 11-01-1994

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern: ales Aktenzeichen PCT/EP 99/03423

A. KLASSI IPK 6	FIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES C09C1/00 C09D5/36 C09D11/0	2 C08K9/02	A61K7/00
Mank desire	hannationala Datastidassifikation //DM/ ada- a-a-b- day a-abt Ma-	erifikation und da- IPV	
	ternationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klas RCHIERTE GEBIETE	Sinkation and derick	
	rter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbo	ole)	
IPK 6	C09C		·
Recherchie	rte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, so	weit diese unter die recherchierter	n Gebiete tallen
Während de	er internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (N	ame der Datenbank und evtl. ven	wendete Suchbegriffe)
C. ALS WE	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe	e der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Х	DE 196 14 636 A (BASF AG) 16. Oktober 1997 (1997-10-16)		1-6
	Ansprüche 1,6		
	Spalte 4, Zeile 37 - Zeile 45		
χ	DE 196 14 637 A (BASF AG)		1-6
^	16. Oktober 1997 (1997-10-16)		
	Ansprüche 1,9		
	Spalte 4, Zeile 54 - Zeile 57		
	Spalte 6, Zeile 7 - Zeile 15		
l a	DE 42 40 511 A (MERCK PATENT GMBH	1)	1,3-6
	9. Juni 1994 (1994-06-09)		
	in der Anmeldung erwähnt		
	Ansprüche; Beispiele		
	_	/	
	ere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu ehmen	X Siehe Anhang Patentfam	nilie
1	e Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : ntlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert,	oder dem Prioritätsdatum ver	nach dem internationalen Anmeldedatum öffentlicht worden ist und mit der
abern	icht als besonders bedeutsam anzusehen ist	Erfindung zugrundeliegenden	ndern nur zum Verständnis des der I Prinzips oder der ihr zugrundellegenden
Anmel	Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen dedatum veröffentlicht worden ist		rer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung
schein	ntlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er- en zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer	kann allein aufgrund dieser V erfinderischer Tätigkeit beruh	eröffentlichung nicht als neu oder auf end betrachtet werden
	en im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden Ier die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie	"Y" Veröffentlichung von besonde	rer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung ner Tätigkeit beruhend betrachtet
ausget	führt) ntlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung,	werden, wenn die Veröffentlic	chung mit einer oder mehreren anderen tegorie in Verbindung gebracht wird und
eine B "P" Veröffe	enutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht ntlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach	diese Verbindung für einen Fa "&" Veröffentlichung, die Mitglied	achmann naheliegend ist
	eanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internatio	
Datum des /	Programment Lagrangian	ADSONGOUALUM DOS MARMANO	, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,
	7. September 1999	27/09/1999	
Name und F	Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2	Bevollmächtigter Bedienstete	r
	NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,	D	3
	Fax: (+31-70) 340-3016	Rosenberger,	U

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internal vales Aktenzeichen
PCT/EP 99/03423

		PCT/EP 99	1/03423
C.(Fortsetz	ung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommer	nden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Α.	EP 0 562 329 A (BASF AG) 29. September 1993 (1993-09-29) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1,2,6		1-5
ļ			
			·
			,

Formblatt PCT/ISA/210 (Fortsetzung von Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung lie zur selben Patentfamilie gehören

·les Aktenzeichen PCT/EP 99/03423

Im Recherchenberich Ingeführtes Patentdokun		Datum der Veröffentlichung		itglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19614636	Α	16-10-1997	WO	9739065 A	23-10-1997
DE 19614637	A	16-10-1997	WO EP	9739066 A 0892832 A	23-10-1997 27-01-1999
DE 4240511	A	09-06-1994	JP US	6228456 A 5441564 A	16-08-1994 15-08-1995
EP 0562329	A	29-09-1993	DE DE FI JP US	4209242 A 59300363 D 931229 A 6016965 A 5277711 A	23-09-1993 24-08-1995 22-09-1993 25-01-1994 11-01-1994

Formblatt PCT/ISA/210 (Anhang Patentfamilie)(Juli 1992)

		* .			
•	4. F				
			•		